



ÖSTERREICHISCHES
PATENTAMT

⑤② Klasse: 23 B, 006/02
⑤① Int.Cl.: C 11 C 003/12

①⑨ OE PATENTSCHRIFT

①⑪ Nr. 328 597

⑦③ Patentinhaber: STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE M. B. H. IN
MULHEIM/ROHR (BRD)

⑤④ Gegenstand: VERFAHREN ZUR GLEICHZEITIGEN HYDRIERUNG UND
DESODORISIERUNG VON FETTEN UND/ODER ÖLEN

⑥① Zusatz zu Patent Nr.

⑥② Ausscheidung aus:

②② ②① Angemeldet am: 1973 08 30, 7525/73

②③ ②② Ausstellungspriorität:

③③ ③② ③① Unionspriorität:

④② Beginn der Patentdauer: 1975 06 15

Längste mögliche Dauer:

④⑤ Ausgegeben am: 1976 03 25

⑦② Erfinder:

⑥⑥ Abhängigkeit:

⑤⑥ Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden:

OE 328 597

Zur Herstellung von Margarine werden sowohl pflanzliche als auch tierische Fette und Öle verwendet. Die natürlichen Fette und Öle werden den sehr hohen Anforderungen, die die Margarineherstellung in qualitativer Hinsicht an die Ausgangsstoffe stellen muß, nicht gerecht.

Die Fette und Öle müssen deshalb vor der Verarbeitung sorgfältig in einem mehrstufigen Prozeß raffiniert werden. Die letzte Stufe dieser Refinement ist in der Regel die Desodorisierung, sie ist auch die kostspieligste Stufe. So kann selbst bestes Speiseöl wegen seines Saatgeschmackes bei der Verwendung als Ausgangsstoff für die Margarineherstellung ausscheiden, dagegen brauchen solche Öle hier nicht kältefest zu sein und dürfen eine gewisse Eigenfarbe haben.

Die Fette und Öle dürfen darüber hinaus weder einen zu hohen noch einen zu niedrigen Schmelzpunkt haben. Liegt der Schmelzpunkt über Körpertemperatur, so sinkt die Verdaulichkeit, liegt er dagegen sehr niedrig, so können sie nicht unmittelbar als Margarinebestandteile verarbeitet werden, da Margarine eine ganz bestimmte Konsistenz, d.h. Schnittfestigkeit und Streichfähigkeit haben muß.

Eine große Anzahl pflanzlicher und tierischer Fette und Öle muß deshalb vor ihrer Verwendung als Margarineausgangsstoff über eine sorgfältige Refinement hinaus noch chemisch verändert werden, d.h. partiell hydriert oder gehärtet werden. Das Härten (Hydrieren) der Öle beruht auf der Anlagerung von Wasserstoff an eine oder mehrere Doppelbindungen der Fettsäurekette [Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Auflage 1956, Bd.7, S.529 ff (Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin)].

Man hydriert die Öle nicht ganz durch, sondern nur partiell so weit, bis der Schmelzpunkt auf zirka 28 bis 38°C angestiegen ist. Dabei verringert sich die Jodzahl entsprechend. Zur Härtung sind Katalysatoren erforderlich. Feinverteiltes Nickel ist heute in der Regel der gebräuchlichste Katalysator. Der Katalysator, das zu härtende Öl und der Wasserstoff müssen bei geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen in innigen Kontakt gebracht werden. Es wird meist bei einer Temperatur von 160 bis 200°C, einem Wasserstoffdruck von 1 bis 5 atm und einer Katalysatormenge von 0,01 bis 0,2% an aktivem Nickel gearbeitet. Für eine wirtschaftliche Härtung ist die gute Durchmischung von Wasserstoff, Öl und Katalysator unerlässlich.

Da sich die Säurezahl der Öle bei der Härtung erhöht, wird bei der Herstellung von Speisefetten nach der Härtung eine Laugenbehandlung eingeschaltet, bevor das Fett desodoriert wird. Das Desodorisieren der gehärteten Stoffe ist für die Speisefettgewinnung unerlässlich, da während der Härtung ein charakteristischer Härtungsgeruch und -geschmack auftritt, der auf die Bildung von höheren Aldehyden und Alkoholen zurückzuführen ist.

In der deutschen Offenlegungsschrift 2332038 wird ein Verfahren zur Desodorisierung von Fetten und Ölen, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Verringerung des Restgehaltes an freien Fettsäuren beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das zu reinigende Material vorzugsweise im Gegenstrom mit Kohlendioxyd bei Temperaturen von 50 bis 250°C und Drucken von 100 bis 250 atm behandelt.

Die Behandlung der Fette bzw. Öle mit dem Kohlendioxyd erfolgt vorzugsweise im Gegenstrom. In einfacher Weise kann das in einer beispielsweise mit Füllkörpern gefüllten Kolonne erfolgen, derart, daß das zu reinigende Ausgangsmaterial auf den Kolonnenkopf aufgegeben wird, während das CO₂ vom Fuß der Kolonne nach oben streicht. Der am Kopf der Kolonne austretende Kohlendioxydstrom führt die unerwünschten Begleitstoffe mit sich.

Es ist bevorzugt, das Kohlendioxyd als Kreislaufstrom einzusetzen. Dabei wird wenigstens ein Teil der jeweils aufgenommenen Begleitstoffe aus dem Kohlendioxydstrom abgetrennt, bevor dieser wieder in die Austauschkolonne mit dem zu reinigenden Ausgangsmaterial eingeführt wird. Die Abtrennung dieser unerwünschten Begleitstoffe kann in an sich bekannter Weise dadurch erfolgen, daß das Kohlendioxyd auf unterkritische Bedingungen gebracht wird oder daß im überkritischen Bereich der Druck gesenkt und/oder die Temperatur erhöht werden.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Abtrennung der aufgenommenen Begleitstoffe aus dem sich unter überkritischen Bedingungen befindenden Kohlendioxydstrom auch dadurch erreicht werden kann, daß man den beladenen Kohlendioxydstrom durch ein Adsorptionsmittel, vorzugsweise ein festes Adsorptionsmittel, beispielsweise Aktivkohle, leitet. Die Reinigung von Gasströmen bei unterkritischen Bedingungen mit festen Adsorptionsmitteln ist zwar bekannt, es war aber nicht vorherzusehen, wie sich solche Adsorptionsmittel in Beimengungen enthaltenden überkritischen Gasströmen verhalten.

Überraschenderweise reicht die einfache Behandlung des mit den unerwünschten Begleitstoffen beladenen Kohlendioxydstromes mit einem festen Adsorptionsmittel aus, die Wiederverwendbarkeit des Kohlendioxyds in der Desodorisierungsstufe zu gewährleisten. Wesentliche Änderungen von Druck und/oder Temperatur vor oder während der Behandlung mit dem Adsorptionsmittel sind nicht erforderlich. Hierdurch wird ein besonders einfaches und kostensparendes Kreislaufverfahren ermöglicht, bei dem der unter den vorbestimmten Bedingungen von Druck und Temperatur gehaltene Kohlendioxydstrom zunächst - zweckmäßig im Gegenstrom - mit den zu reinigenden Fetten bzw. Ölen in Kontakt gebracht wird, woraufhin der die unerwünschten Begleitstoffe enthaltende beladene Kohlendioxydstrom über ein Adsorptionsmittel geleitet wird. Dieses Adsorptionsmittel wird durch frisch zugeführtes Adsorptionsmittel ersetzt, wenn seine Reinigungskraft dem beladenen Kohlendioxydstrom gegenüber unerwünscht absinkt.

Dieses Verfahren hat besondere Bedeutung für die Reinigung von Fetten und Ölen natürlichen, insbesondere pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, es kann aber ebenfalls Bedeutung für Öle und Fette besitzen, die auf synthetischem Wege hergestellt worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren zur gleichzeitigen Hydrierung und Desodorisierung von 5 Fetten und/oder Ölen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das zu behandelnde Produkt in Gegenwart eines Hydrierkatalysators vorzugsweise im Gegenstrom mit Kohlendioxyd bei Temperaturen von 100 bis 250°C und Drucken von 150 bis 300 atm behandelt und dabei dem Kohlendioxyd ständig Wasserstoff zumischt. Die 10 Zumischung des Wasserstoffes kann dabei absatzweise oder kontinuierlich erfolgen. Es ist lediglich darauf zu achten, daß für die Hydrierung ausreichend Wasserstoff zur Verfügung steht. Der Wasserstoffpartialdruck liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 1 bis 10 atm. Als metallischer Hydrierkatalysator kann Nickel besonders zweckmäßig sein, das — bezogen auf eingesetztes Produkt — vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,2% vorliegt.

Im übrigen haben auch für das erfindungsgemäße Verfahren die zuvor gemachten Angaben zur deutschen Offenlegungsschrift 2332038 Geltung. Bezüglich der Hydrierung wird das Verfahren der Erfindung durch das Fachwissen bestimmt vgl. hierzu die zitierte Literaturstelle "Ullmann".

15 Das Verfahren sei an Hand der folgenden Beispiele in Verbindung mit der Fig.1 erläutert.

Beispiel 1: Der Vorratsbehälter —1— wird mit Erdnußöl (Verseifungszahl 191, Jodzahl 96, Schmelzpunkt -2°C, Gehalt an freien Fettsäuren 0,6%), dem 0,1% feinverteiltes Nickel zugesetzt ist, beschickt. Das Öl wird aus dem Vorratsbehälter —1— über die Einspritzpumpe —2— kontinuierlich auf den Kopf einer 15 m langen Kolonne —3— gegeben. Die Kolonne hat eine lichte Weite von zirka 6 cm, ist mit 20 Glaskugeln gefüllt und am unteren Ende erweitert. Durch einen äußeren aufgeschweißten Heizmantel wird die Kolonne auf 190°C aufgeheizt. Das Öl fließt über die Glaskugeln zum Boden der Kolonne und wird kontinuierlich über Ventil —4— abgezogen.

Gleichzeitig wird durch die Kolonne von unten nach oben Kohlendioxyd unter einem Druck von 200 atm über das Umlaufgebläse —5— und den Abscheider —6— im Kreislauf geführt. Der Abscheider —6—, 25 auch mit einem aufgeschweißten Heizmantel versehen, ist auch auf 190°C geheizt und mit einem festen Adsorptionsmittel, in diesem Fall mit Aktivkohle, gefüllt.

Vor der Aufgabe von Öl wird die Apparatur über das Einlaßventil —7— mit Kohlendioxyd gefüllt. Über das gleiche Ventil werden auch geringfügige Verluste an Kohlendioxyd während des Betriebes ergänzt. Über Ventil —8— wird ständig Wasserstoff, u.zw. in einer solchen Menge zugeführt, daß das umlaufende 30 Kohlendioxyd einen Partialdruck an Wasserstoff von 1,5 atm aufweist. Der Gehalt des umlaufenden Kohlendioxyds an Wasserstoff wird durch Probenahme aus dem Umlaufgas über Ventil —9— gasanalytisch kontrolliert. Man kann den Wasserstoff anstatt über Ventil —8— am Boden der Kolonne auch auf die Mitte oder in das untere Drittel der Kolonne —3— aufgeben. Es werden zirka 4 kg Öl pro Stunde kontinuierlich am Kopf der Kolonne aufgegeben.

35 Das über Ventil —4— abgezogene Erdnußöl ist, nachdem es über eine Filterpresse vom feinverteilten Nickel befreit ist, geruch- und geschmacksfrei, hat einen Gehalt an freien Fettsäuren von 0,02%, eine Jodzahl von 66 und einen Schmelzpunkt von 34°C.

Beispiel 2: Man arbeitet in der Apparatur der Fig.2. Sie entspricht im wesentlichen der Apparatur der Fig.1, nur werden Kolonne —3— und Abscheider —6— nicht auf gleicher Temperatur gehalten. Die 40 Kolonne —3— wird auf 200°C, der Abscheider auf 80°C geheizt. Der Vorteil dieser Fahrweise liegt darin, daß die im Abscheider —6— befindliche Aktivkohle höher mit Fremdstoffen (Geruch- und Geschmacksstoffen, freien Fettsäuren) belastet werden kann. Um die Wärmebilanz günstig zu gestalten, ist in diesem Fall die Einschaltung eines Wärmeaustauschers —11— zweckmäßig.

Eingesetzt wird ein Sonnenblumenöl (Verseifungszahl 193, Jodzahl 131, Schmelzpunkt -15°C, Gehalt an 45 freien Fettsäuren 0,8%) das mit 0,1% feinverteiltem Nickel versetzt ist.

Kohlendioxyddruck 220 atm

Temperatur in Kolonne —3—: 200°C

Temperatur im Abscheider —6—: 80°C

Wasserstoffpartialdruck am Kopf der Kolonne 2 atm

50 Es werden 5 kg Öl pro Stunde aufgegeben. Das über Ventil —4— abgezogene Produkt hat folgende Kenndaten: Gehalt an freien Fettsäuren 0,015%, Jodzahl 65, Schmelzpunkt 32°C und es ist geruch- und geschmacksfrei.

Beispiel 3: Man arbeitet in der Apparatur der Fig.3. In der Apparatur lt. Fig.1 wird das umlaufende Kohlendioxyd, dem kleine Mengen Wasserstoff zugemischt sind, unter praktisch konstantem Druck und 55 konstanter Temperatur durch Kolonne —3— und Abscheider —6—, in dem sich die Aktivkohle befindet, geführt.

In der Apparatur lt. Fig.2 wird das umlaufende Kohlendioxyd, dem kleine Mengen Wasserstoff zugemischt sind, unter praktisch konstantem Druck, aber verschiedenen Temperaturen durch Kolonne —3— und Abscheider —6— geführt.

In der Apparatur lt. Fig.3 schließlich wird das umlaufende Kohlendioxyd, dem kleine Mengen Wasserstoff zugemischt sind, unter verschiedenen Drucken und verschiedenen Temperaturen durch Kolonne —3— und Abscheider —6— geführt.

Im Entspannungsventil —12— wird das umlaufende Kohlendioxyd auf zirka 70 atm, d.h. gerade etwas unterhalb des kritischen Druckes des Kohlendioxyds, entspannt und in den Zwischenabscheider —13— geführt. Durch die Entspannung fällt der weitaus größte Teil der dem Öl entzogenen Verunreinigungen aus und sammelt sich am Boden des Zwischenabscheiders —13— und kann über Ventil —14— abgezogen werden.

Das Gas gelangt aus Zwischenabscheider —13— in den Abscheider —6—, der wieder mit aktiver Kohle beschickt ist. Von dort gelangt es in den Kompressor —16—, wird auf den Betriebsdruck in Kolonne —3— rekomprimiert, in der Heizvorrichtung —17— wieder auf die Temperatur der Kolonne —3— gebracht und geht über Ventil —10— in den Kreislauf zurück.

Zwischenabscheider —13— und Abscheider —6— werden auf zirka 80°C, Kolonne —3— und Heizvorrichtung —17— auf 210°C geheizt. Der Kohlendioxyddruck in Kolonne —3— beträgt 235 atm, der Wasserstoffpartialdruck am Kopf der Kolonne —3— zirka 3 atm. Pro Stunde werden 5 kg Walöl (Verseifungszahl 196, Jodzahl 126, freie Fettsäure 0,9%) dem 0,08% feinverteiltes Nickel zugesetzt ist, auf Kolonne —3— aufgegeben.

Das über Ventil —4— abgezogene Produkt ist geruch- und geschmacksfrei, hat eine Jodzahl von 63, einen Schmelzpunkt von 33°C und einen Restgehalt an freien Fettsäuren von 0,03%.

In der gleichen Weise lassen sich Fischöl, Baumwollsaatöl, Rüböl und Sojaöl härten und gleichzeitig desodorisieren.

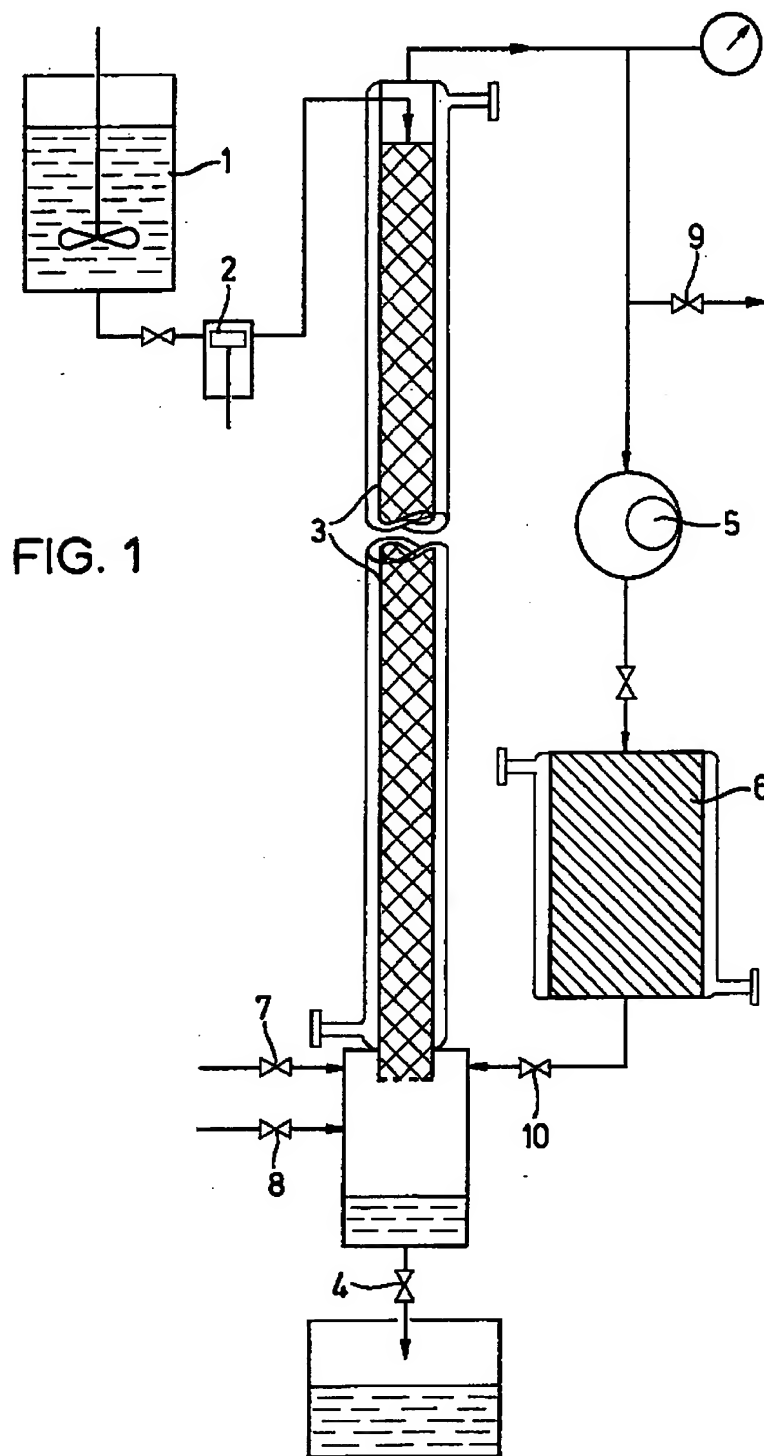
PATENTANSPRÜCHE:

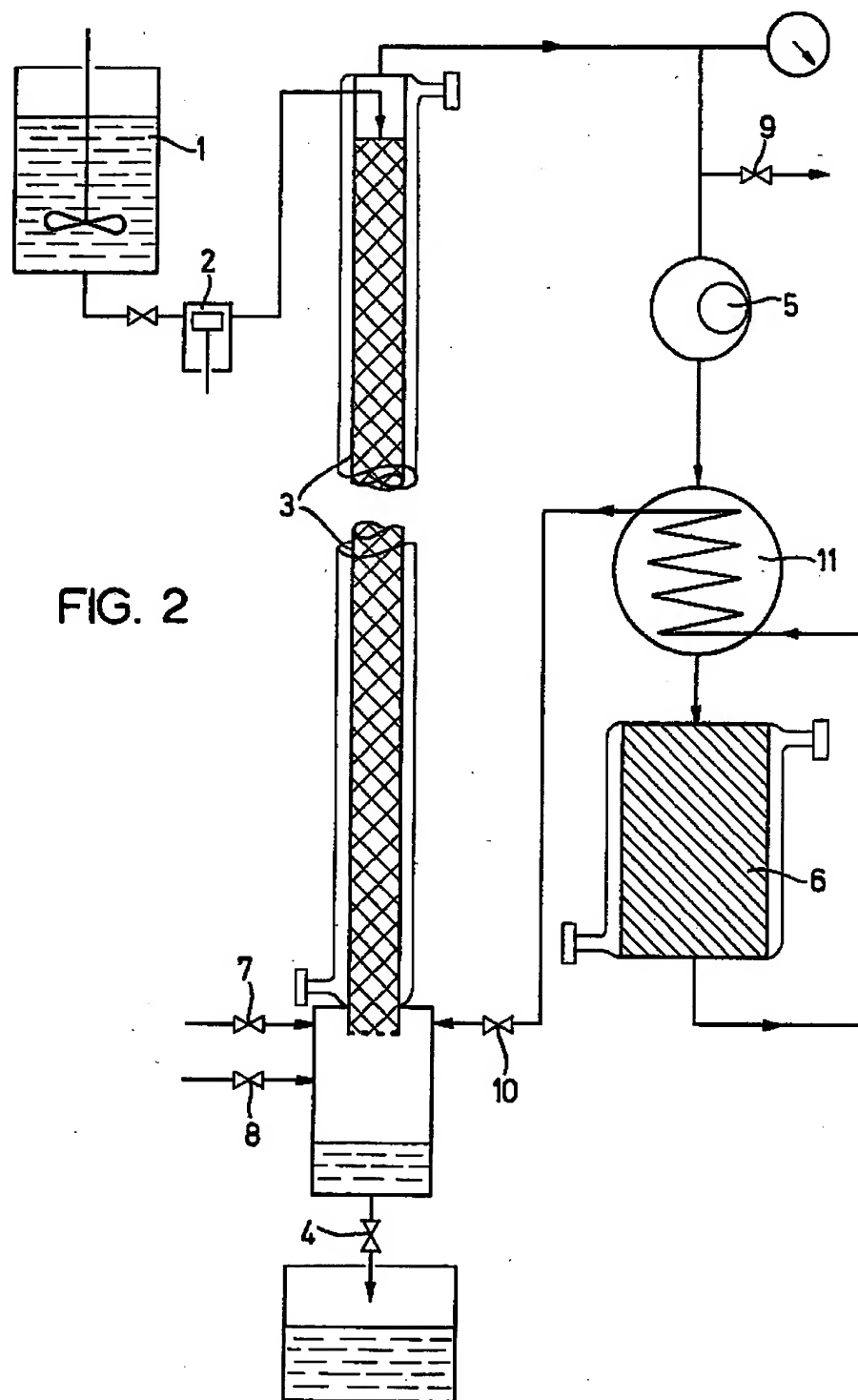
1. Verfahren zur gleichzeitigen Hydrierung und Desodorisierung von Fetten und/oder Ölen, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu behandelnde Produkt in Gegenwart eines Hydrierkatalysators vorzugsweise im Gegenstrom mit Kohlendioxyd bei Temperaturen von 100 bis 250°C und Drucken von 150 bis 300 atm behandelt und dem Kohlendioxyd ständig Wasserstoff zumischt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrierkatalysator 0,01 bis 0,2% aktives Nickel —bezogen auf eingesetztes Produkt— eingesetzt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 1 bis 10 atm gearbeitet wird.

(Hiezu 3 Blatt Zeichnungen)





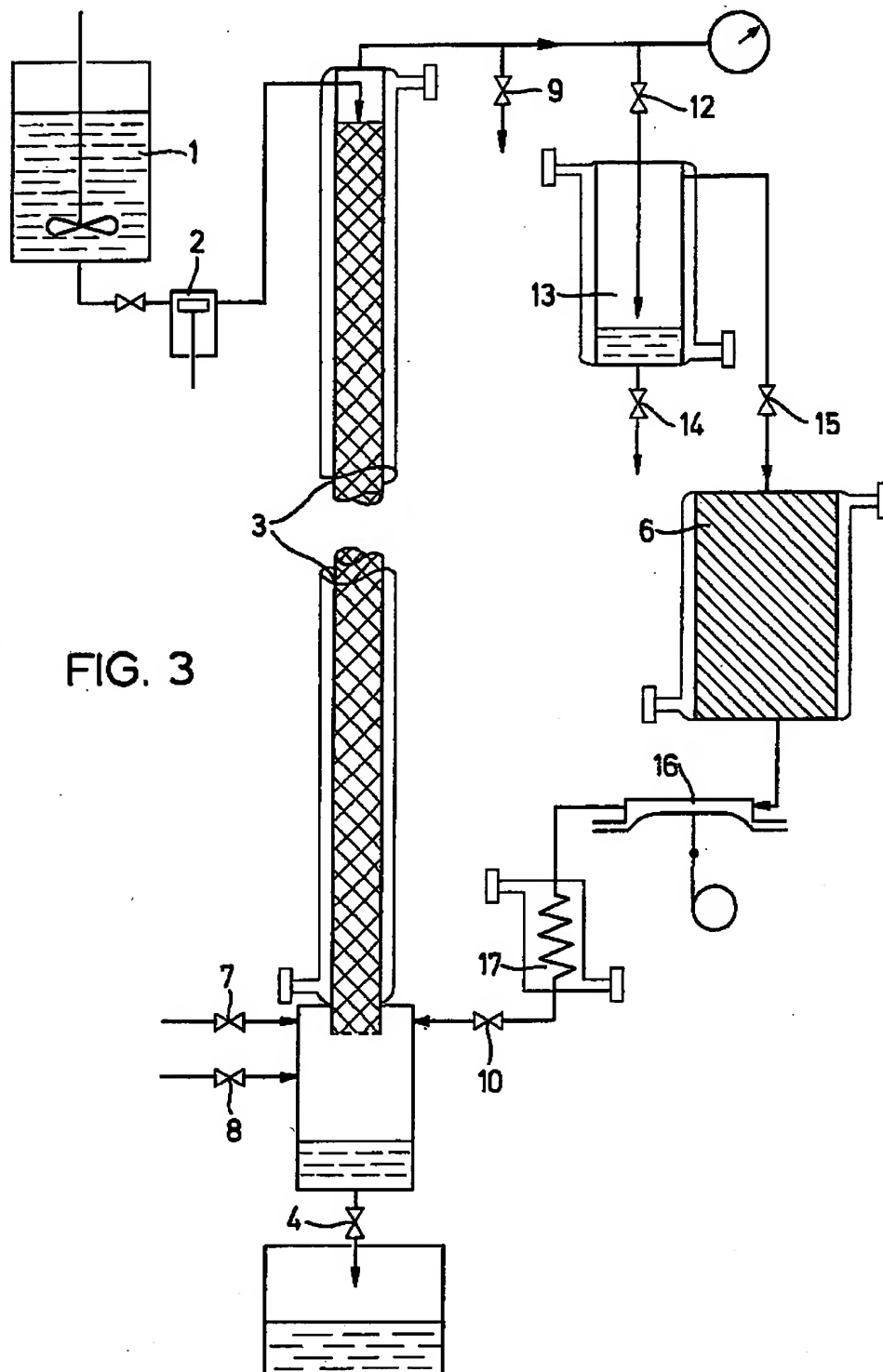


FIG. 3